

кривые температурной зависимости E и $\operatorname{tg} \delta$ в сторону более высоких температур.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А10, 2116, 1968.
2. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Ю. Л. Спирин, А. Р. Рудько, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», вып. 8, 1971.
3. Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Высокомолек. соед., А13, 2070, 1971.

УДК 541.64:547.398

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-АЛКИЛОЛАКРИЛАМИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

М. А. Аскаров, Т. Г. Кулагина, Ж. М. Ниязова

Особое место среди производных акрил- и метакриламидов занимают гидроксилодержащие алкилакриламиды, поскольку они помимо двойных связей содержат такие реакционные группы, как $-\text{CONH}-$ и $-\text{OH}$ и могут служить спивающими агентами при сополимеризации с другими мономерами [1-3].

Цель данной работы — исследование сополимеризации N-метилолакриламида (N-МА), N-метилолметакриламида (N-MMA) и N-этилолметакриламида (N-ЭМА) с акрилонитрилом (АН), стиролом (Ст), метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА).

Экспериментальная часть

N-МА получали взаимодействием акриламида с параформом (триоксиметилен) в небольшом количестве метилового спирта, подщелоченного KOH [4]. После перекристаллизации из смеси этилацетата и дихлорэтана (1 : 2) мономер имел т. пл. 74—75°.

N-MMA синтезировали [5] взаимодействием метакриламида с параформальдегидом в среде толуола в присутствии этилата натрия. Мономер перекристаллизовывали из уксусноэтилового эфира, т. пл. 53°.

N-ЭМА получали реакцией этаноламина с метилметакрилатом с отгонкой азеотропной смеси при 60°, т. кип. 153° / 3 мм, n_D^{20} 1,4980 [6].

Чистоту синтезированных мономеров определяли по содержанию азота, молекулярной рефракции, ИК-спектрам и при помощи тонкослойной хроматографии на окиси алюминия.

Для изучения сополимеризации N-алкилолакриламидов с АН, MMA, Ст и ВА использовались мономеры, промытые разбавленной щелочью для удаления ингибиторов, водой, высушенные над хлористым кальцием и перегнанные.

Сополимеризацию в эмульсии из смеси мономеров и 1%-ного водного раствора олеата натрия или поливинилового спирта в весовом соотношении 1 : 10 в присутствии персульфата калия и метабисульфита калия при 50° проводили в дилатометре. Состав сополимеров определяли по содержанию азота.

Обсуждение результатов

При эмульсионной сополимеризации мономеров с различной растворимостью в воде в присутствии олеата натрия, состав смеси сополимеризующихся мономеров значительно отличается от исходной. Так как сополи-

меризация протекает в мицеллах, образованных солюбилизованным мономером, состав мономерной фазы обогащен водонерастворимым компонентом (ММА, Ст). Увеличение мольной доли водонерастворимого компонента в мономерной смеси приводит к увеличению конверсии, а значит и скорости совместной полимеризации. В этих условиях N-алкилолакриламиды несколько менее активны, чем Ст и ММА, и на кривой зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси при небольших добавках более активных компонентов отмечается резкий минимум (рис. 1), что можно объяснить на основании обращения активностей мономеров и радикалов [7].

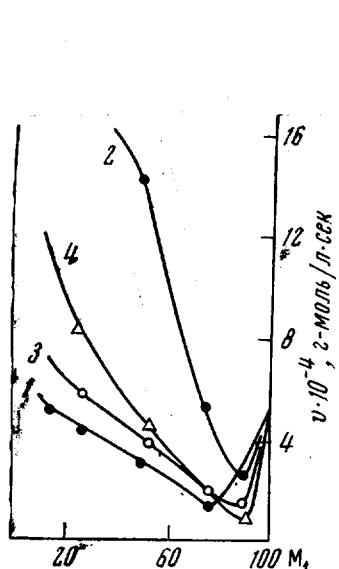


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости скорости сополимеризации v от соотношения исходных мономеров для N-ЭМА — Ст (1); N-ЭМА — MMA (2); N-МА — Ст (3) и N-МА — MMA (4)

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации N-МА — АН (а); N-MMA — АН (б) и N-ЭМА — АН (в)

Соотношения мономеров, мол.%: 1 — 10 : 90; 2 — 25 : 75; 3 — 50 : 50; 4 — 75 : 25; 5 — 90 : 10

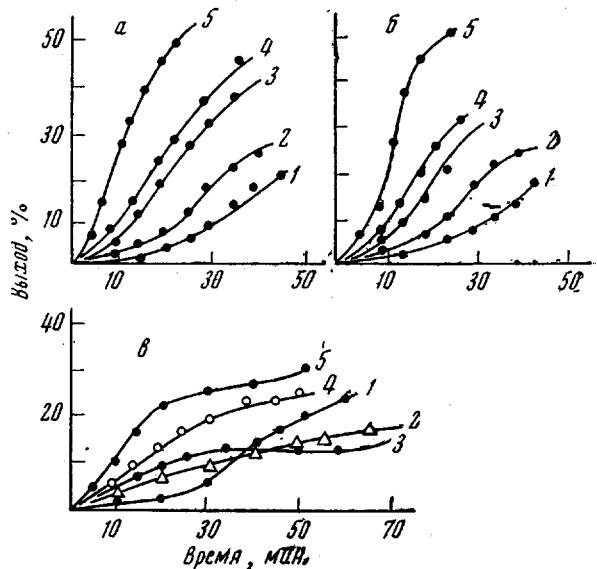


Рис. 2

При содержании N-алкилолакриламидов в сополимерах до 15% последние растворимы в бензole. Характеристическая вязкость бензольных растворов сополимеров почти не зависит от их состава, но несколько выше по сравнению с гомополимерами Ст и MMA. Возможно, это связано с некоторым увеличением межмолекулярного взаимодействия между алкилоламидными и карбонильными группами за счет возникновения водородных связей.

Для продуктов суспензионной сополимеризации амидов с АН (в присутствии 0,5%-ного раствора желатины) характерно преобладание в макромолекулах звеньев алкилоламидных компонентов при любых исходных соотношениях мономеров, а характер кинетических кривых свидетельствует о том, что возрастание мольного содержания алкилоламидного компонента в исходной смеси мономеров приводит к увеличению выхода сополимера и скорости сополимеризации (рис. 2).

Строение мономеров также оказывает значительное влияние на скорость сополимеризации. Так, замена в метилолакриламиде α -водородного атома на метильную группу приводит к резкому снижению скорости совместной полимеризации, а удлинение радикала при азоте почти не оказывается на процессе. Такая же зависимость наблюдается и в слу-

чае сополимеризации N-алкилолакриламидов с ВА (таблица). В условиях сополимеризации, когда в качестве стабилизатора супензии использовали поливиниловый спирт, были рассчитаны константы относительных активностей мономеров для пар:

$$\begin{array}{lll} \text{N-МА — ВА:} & r_1 = 2,5; & r_2 = 0,45 \\ \text{N-MMA — ВА:} & r_1 = 1,75; & r_2 = 0,65 \\ \text{N-ЭМА — ВА:} & r_1 = 1,10; & r_2 = 0,1 \end{array}$$

Эти данные находятся в соответствии с ранее опубликованными [4] для сополимеризации указанных выше мономеров в растворе абсолютного этилового спирта.

Зависимость состава сополимеров от соотношения исходных мономеров

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. %		Конверсия, %	Содержание азота, %	Состав сополимеров, мол. %		Скорость сополимеризации $v \cdot 10^{-4}$, г-моль/л·сек
M ₁	M ₂			m ₁	m ₂	
N-МА — ВА						
10	90	27,4	2,2	17	83	0,42
25	75	61,8	4,8	36	64	1,80
50	50	51,8	9,2	69	31	2,80
75	25	48,0	11,2	84	16	6,73
90	10	84,7	13,0	97	3	10,00
N-MMA — ВА						
10	90	24,3	1,8	16	84	0,151
25	75	39,4	3,6	32	68	0,650
50	50	49,1	6,8	59	41	1,460
75	25	61,5	9,4	81	19	2,800
90	10	72,4	11,0	96	4	4,660
N-ЭМА — ВА						
10	90	27,3	2,0	27	73	0,322
25	75	43,7	4,2	51	49	0,930
50	50	65,0	5,8	64	36	1,600
75	25	77,7	8,4	89	11	2,300
90	10	83,9	9,2	96	4	2,800

Измерение характеристических вязкостей растворов сополимеров в диметилформамиде и ацетоне при 20° показало, что при введении в полимеры ВА и АН небольших количеств (до 8 мол. %) алкилолакриламидных звеньев [η] увеличивается по сравнению с поли-ВА и поли-АН. Однако дальнейшее увеличение содержания N-алкилолакриламидов в сополимере приводит к резкому снижению значений характеристических вязкостей. Объяснение такому явлению следует искать как в межмолекулярном взаимодействии, приводящем к изменению конформаций макромолекул, так и в изменении молекулярного веса сополимеров.

Внутри- и межмолекулярное взаимодействие алкилолакриламидных групп, а также дегидратация, приводящая к спиванию, использованы при формировании волокон из сополимеров N-МА с АН. Образцы волокон с содержанием N-МА до 10 мол. % после термообработки при 150° в течение 30 мин. образовывали сплющенные структуры и теряли способность растворяться в диметилформамиде. Разупорядочение структуры полимера и понижение его гидрофобности за счет алкилоламидных групп создают предпосылки для улучшения окрашиваемости волокон и пленок красителями различных типов. Пленки, полученные на основе сополимеров N-МА с ВА, обладали повышенными прочностными свойствами в сравнении с пленками из поли-ВА.

Выводы

Исследована сополимеризация N-алкилолакриламидов со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом в эмульсии и показано, что скорость процесса и состав сополимеров определяются относительной реакционной способностью мономеров и их растворимостью в воде. Рассчитаны значения относительной активности N-алкилолакриламидов.

Институт химии АН УзбССР

Поступила в редакцию
22 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Камагава, Т. Секија, J. Polymer Sci., **50**, 211, 1961.
2. Пат. США 3248260, 1966; РЖХим, 1967, 13C251П.
3. Англ. пат. 1056433, 1967; РЖХим, 1967, 16C695П.
4. Ж. М. Ниязова, Т. Г. Кулагина, М. А. Аскаров, Узб. химич. ж., 1970, № 3, 66.
5. Н. Фенег, Л. Линч J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5027, 1953.
6. Т. Г. Кулагина, С. Д. Савранская, М. А. Аскаров, Авт. свид. 173753, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 315.
7. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.

УДК 541.64:53

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Г. М. Павлюченко, Т. А. Воронович

Известно, что модификация свойств кристаллических полимеров может быть достигнута при введении в них различных добавок [1—5], которые не всегда играют роль наполнителей и рассматриваются просто как нуклеирующие агенты [6]. Эффективно действующими искусственными зародышеобразователями являются мелкодисперсные частицы, находящиеся в любом фазовом состоянии [7].

Исследование сорбционных свойств наполненных полимеров показало, что действие наполнителя может быть направлено на изменение доли аморфной части, а также сказаться в ожесточении макромолекул и в соответственном возрастании величины термодинамического сегмента [8]. Ранее нами была изучена сорбционная способность чистого изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) в широком диапазоне температур с целью оценки величины термодинамического сегмента их макромолекул [9].

При постановке данной работы мы исходили из того, что поскольку термодинамическая гибкость ПП и ПЭ различается, то при совмещении их возможно пластифицирующее влияние одного полимера другим, что должно приводить к изменению физико-химических свойств смеси по сравнению со свойствами чистых полимеров. С другой стороны, введение в полимер мелкодисперсного инертного вещества, например окисла металла, способствует уменьшению размеров сферолитов, которое относительно больше при малых его концентрациях [5], где происходит и улучшение механических свойств [10—12]. Поэтому особый интерес представляет выяснение особенностей влияния малых добавок на сорбционную способность твердого полимера и его расплава.